

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/01036

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche 1-9
	Nein: Ansprüche
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche 1-9
	Nein: Ansprüche
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche 1-9
	Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D2: US-A-4 127 389 (HACKEMESSER LARRY G ET AL) 28. November 1978
(1978-11-28)

2. Der Gegenstand des Anspruchs 1 ist gegenüber D2 neu im Sinne des Artikels 33(1) und (2) PCT. Der beanspruchte Röhrenreaktor unterscheidet sich von D2 durch die Merkmale des kennzeichnenden Teils des Anspruchs 1.
3. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Röhrenreaktor, unabhängig von Durchmesser, Rohrzahl, Druckdifferenz und/oder Inhalt, so auszubilden, daß Nebenreaktionen innerhalb der Gaseintrittshaube, wie vor allem Zündung und Deflagrationen, zuverlässig unterbunden sind.

D2 offenbart eine Röhrenreaktorgestaltung, die diese Aufgabe lösen kann, aber nur im Fall eines leichten Aufbaus des Reaktors.

Der beanspruchte Reaktor scheint die Aufgabe zu lösen, unabhängig von Durchmesser, Rohrzahl, Druckdifferenz und/oder Inhalt des Reaktors. (Siehe geänderte Seiten 3 und 3a).

PCT/EP99/01036

Patentansprüche:

1. Röhrenreaktor (2) für katalytische Gasphasenreaktionen, mit einem innerhalb eines Reaktormantels (10) von einem Wärmeträger umspülten Kontaktrohrbündel (8), das sich, dort beginnend bzw. endend und daran abgedichtet, zwischen einem gaseintrittsseitigen Rohrboden (4) und einem gasaustrittsseitigen Rohrboden (6) erstreckt, mit die beiden Rohrböden stirnseitig überspannenden Gaseintritts- bzw. Gasaustrittshauben (12, 14) und mit einer an den gaseintrittsseitigen Rohrboden wärmeträgerseitig angrenzenden Wärmeisolationszone (46), dadurch *gekennzeichnet*, daß die beiden Rohrböden (4, 6) in an sich bekannter Weise an ihrem Rand abgedichtet am Reaktormantel (10) verankert sind und daß die Wärmeisolationszone (46) von einer ein festes, flüssiges oder gasförmiges Wärmeisolationismaterial enthaltenden Kammer (64) oder von in bezug auf den Wärmeträger strömungsberuhigenden Einbauten (84) gebildet wird.
2. Röhrenreaktor (2) nach Anspruch 1, dadurch *gekennzeichnet*, daß die Wärmeisolationszone (46) eine örtlich variierende Dicke aufweist.
3. Röhrenreaktor (2) nach Anspruch 1 oder 2, dadurch *gekennzeichnet*, daß die Wärmeisolationszone (46) einen örtlich variierenden Aufbau aufweist.
4. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch *gekennzeichnet*, daß sich die Wärmeisolationszone (46) auf Teilbereiche, wie z.B. rohrfreie Stellen oder den Randbereich des gaseintrittsseitigen Rohrbodens (4), beschränkt.

5. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit einer Wärmeisolationszone (46) in Gestalt einer Kammer (64), dadurch *gekennzeichnet*, daß ein flüssiges oder gasförmiges Wärmeisolationsmaterial in der Kammer durch in die Kammer eingebaute Strukturen an einer Zirkulation gehindert ist.
6. Röhrenreaktor (2) nach einem der Ansprüche 1 bis 4 mit einer Wärmeisolationszone (46) in Gestalt einer Kammer (64), dadurch *gekennzeichnet*, daß ein flüssiges oder gasförmiges Wärmeisolationsmaterial als Kühlmittel durch die Kammer hindurch umgewälzt wird.
7. Röhrenreaktor (2) nach Anspruch 6, dadurch *gekennzeichnet*, daß als flüssiges oder gasförmiges Wärmeisolationsmaterial ein Teilstrom des das Kontaktrohrbündel (8) umspülenden Wärmeträgers Verwendung findet.
8. Röhrenreaktor (2) nach einem der Ansprüche 1 bis 4 mit einer von Einbauten (84) gebildeten Wärmeisolationszone (46), dadurch *gekennzeichnet*, daß die Einbauten eine Waben- oder konzentrische Ringstruktur aufweisen.
9. Röhrenreaktor (2) nach Anspruch 8, dadurch *gekennzeichnet*, daß die Einbauten (84) zumindest auf ihrer dem gaseintrittsseitigen Rohrboden (4) abgekehrten Seite abgedeckt, vorzugsweise abgedichtet, sind.

Röhrenreaktor für katalytische Gasphasenreaktionen

Die Erfindung betrifft einen Röhrenreaktor für katalytische Gasphasenreaktionen gemäß Gattungsbegriff des Patentanspruchs 1.

Derartige Reaktoren weisen regelmäßig ein innerhalb eines Reaktormantels von einem Wärmeträger umspültes Kontaktrohrbündel, das sich zwischen einem gaseintrittsseitigen und einem gasaustrittsseitigen Rohrboden erstreckt, sowie die beiden Rohrböden stirnseitig überspannende Gaseintritts- bzw. Gasaustrittshauben auf. Das zur Reaktion zu bringende Prozeßgas, im allgemeinen ein Gasgemisch, wird über die Gaseintrittshaube in die eine Katalysatormasse enthaltenden Kontaktrohre eingeleitet und nach Passieren derselben über die Gasaustrittshaube aus dem Reaktor abgeführt. Dabei kann sich der Gaseintritt oberseitig oder unterseitig befinden und der Wärmeträger gesamtheitlich gesehen im Gleich- oder Gegenstrom in bezug auf den Prozeßgasstrom durch den Reaktor hindurchtreten. Auch kann der Reaktor, wie etwa in DE 22 01 528 C, Fig. 5, gezeigt, mehrstufig ausgebildet sein.

Gewöhnlich wird der Prozeßgasstrom aus zwei oder mehreren erst kurz vor Eintritt in den Reaktor, d.h. dessen Gaseintrittshaube, zusammengeführten Stoffströmen erhalten. Dabei kann es, vor allem in unmittelbarer Nähe des gewöhnlich verhältnismäßig heißen Rohrbodens, zu für den Prozeß schädlichen Nebenreaktionen, ja sogar Zündungen und Deflagrationen kommen. Beispiele derartiger Reaktionsprozesse sind die Herstellung von Maleinsäureanhydrid, Phtalsäureanhydrid, Acrolein und Acrylsäure.

GEÄNDERTES BLATT

PCT/EP 99/01036

Im Versuch, solche Nebenreaktionen zu verhindern, hat man in die Gaseintrittshaube bereits Schüttungen aus keramischen Materialien oder ein Drahtmattengeflecht eingebracht. Ferner hat man versucht, da am gaseintrittsseitigen Rohrboden im Bereich der Rohrmündungen gewöhnlich die höchsten Temperaturen auftreten, diese Rohrmündungen durch eingesetzte Tüllen wärmezuisolieren. All diese Maßnahmen haben sich jedoch letztendlich nicht als wirkungsvoll oder zumindest als zuverlässig im Sinne einer Vermeidung der vorausgehend angesprochenen Nebenreaktionen erwiesen.

In US 2 986 454 A ist bereits vorgeschlagen worden, den reaktionsgaseintrittsseitigen Kontaktrohren sog. Isolationsrohre vorzuschalten, die von einer luftdurchströmten Kühlkammer umschlossen sind, um so das eintretende Reaktionsgasgemisch vor Eintritt der beabsichtigten Reaktion von heißen Teilen entfernt zu halten. Obgleich die vorgeschalteten Isolationsrohre an die darauffolgenden Kontaktrohre abgedichtet anschließen sollen, ist doch vorgesehen, die durch die Kühlkammer hindurchgeführte Luft anschließend dem Prozeßgas zuzusetzen. Es versteht sich, daß ein solches Vorgehen auf bestimmte Anwendungen beschränkt ist. Darüber hinaus bilden die - zwecks Ausgleichs unterschiedlicher Wärmedehnungen - mit einem Rollbund schwenkbar in die Kontaktrohre hineinragenden Isolationsrohre für die Katalysatoreinbringung und -entleerung unerwünschte Einschnürungen. Dies gilt in besonderem Maße, wenn der Reaktor eine große Vielzahl Kontaktrohre, beispielsweise über 10000, und einen großen Durchmesser, beispielsweise 7000 mm, aufweist, wo mit temperaturbedingten Versetzungen im Randbereich von ca. 10 mm zu rechnen ist.

Des weiteren ist es aus GB 776 416 A bekannt, bei einem Röhrenwärmetauscher zum Kühlen oder Aufheizen gesättigter Lösungen,

der gleichfalls ein sich zwischen zwei Rohrböden erstreckendes, von einem Wärmeträger umspültes Rohrbündel aufweist, zur Vermeidung einer Auskristallisation an den Rohrböden wärmeträgerseitig eine gegossene und anschließend erhärtete Wärmeisolationsschicht vorzusehen. Derartige Materialien, die beim Gießen dünnflüssig genug sein müssen, um sich um die Rohre herum in gewünschter Weise zu verteilen, wie z.B. Kunstharz, weisen jedoch nur eine begrenzte Temperaturbeständigkeit auf, die sie etwa für die Verwendung geschmolzener Salze als Wärmeträger ungeeignet macht.

Schließlich ist es aus US-A-4 127 389 - wovon im Gattungsbegriff des Anspruchs 1 ausgegangen wird - bekannt, die Gasein- und Gasaustrittshauben samt den zugehörigen Rohrböden als eigene Kammern innerhalb des Reaktorgehäuses auszubilden, die im wesentlichen allseitig von strömungsberuhigtem Wärmeträger umgeben sind. Dazu ist in einem Abstand parallel zu jedem Rohrboden eine von den Kontaktrohren durchsetzte, nicht abgedichtete Platte angeordnet, deren gaseintrittsseitige eine Isolierschicht aus gegossenem Feuerfestmaterial trägt. Hier handelt es sich um einen verhältnismäßig schlanken, endothermen Hochtemperaturreaktor, dessen Wärmeträger eine Temperatur zwischen 1075 und 870°C aufweisen soll und somit mit Gewißheit gasförmig ist. Zudem noch soll die Druckdifferenz zwischen Prozeßgas und Wärmeträger maximal knapp 7 bar betragen. Dementsprechend können die Rohrböden samt ihrer Aufhängung verhältnismäßig leicht ausgebildet werden. Hätten sie neben dem Gewicht der Rohre das Gewicht eines flüssigen Wärmeträgers zu tragen, so wäre ihre übliche unmittelbare Verankerung am Reaktormantel unentbehrlich. Dies gilt um so mehr für eine Reaktorausführung vergleichsweise großen Durchmessers mit vielen Rohren.

Davon ausgehend liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, einen Röhrenreaktor gemäß Gattungsbegriff, d.h. mit einer an den gas-eintrittsseitigen Rohrboden wärmeträgerseitig angrenzenden Wärmeisulationszone, so zu gestalten, daß er mit praktisch jedem gängigen Durchmesser, jeder gängigen Rohrzahl, jeder gängigen Druckdifferenz und jedem denkbaren Wärmeträger einschließlich etwa eines Salzbadetes betrieben werden kann.

Diese Aufgabe ist erfindungsgemäß durch die Kennzeichnungsmerkmale des Anspruchs 1 gelöst. Die Unteransprüche geben darüber hinausgehend vorteilhafte Ausgestaltungsmöglichkeiten an.

Die betreffende Wärmeisulationszone am gaseintrittsseitigen Rohrboden in Gestalt einer Kammer oder von strömungsberuhigenden Einbauten gebildet bewirkt, daß der reaktionsgaseintrittsseitige Rohrboden und mit ihm auch der angrenzende Bereich der Gaseintrittshaube verhältnismäßig kühl gehalten wird, ohne daß es dazu irgendwelcher Einschränkungen in der Prozeßführung, der Reaktorausführung oder hinsichtlich des verwendeten Wärmeträgers bedarf. Dabei kann aber auch durch entsprechende Ausbildung der betreffenden Wärmeisulationszone trotz des an den Reaktormantel anschließenden, verhältnismäßig kalten Rohrbodens der Temperaturgradient an diesem Anschluß gering gehalten

14-0
4
H 14 00 00
werden, wie dies zur Geringhaltung von Temperaturspannungen wünschenswert ist.

Nachfolgend werden einige bevorzugte Ausführungsbeispiele des betreffenden Röhrenreaktors anhand der Zeichnungen genauer beschrieben. Dabei zeigt

Fig. 1 einen schematischen Längsschnitt durch einen erfindungsgemäßen Röhrenreaktor in einer ersten Ausführungsform samt anschließenden Elementen,

Fig. 2 einen schematischen Längsschnitt durch den gaseintrittsseitigen Endabschnitt eines ebensolchen Röhrenreaktors, jedoch mit einer Variante,

Fig. 3 einen schematischen Längsschnitt durch den gaseintrittsseitigen Endabschnitt eines Röhrenreaktors wie aus Fig. 1 mit einer anderen Variante,

Fig. 4 einen schematischen Längsschnitt durch den gaseintrittsseitigen Endabschnitt eines erfindungsgemäßen Röhrenreaktors in einer konkreten Ausführungsform und

Fig. 5 einen schematischen Längsschnitt durch den gaseintrittsseitigen Endabschnitt eines erfindungsgemäßen Röhrenreaktors in einer anderen konkreten Ausführungsform.

Soweit in den einzelnen Figuren ohne weiteres vergleichbare Elemente auftreten, sind diese mit den gleichen Bezugszahlen bezeichnet.

GEÄNDERTES BLATT

Der in Fig. 1 dargestellte Röhrenreaktor 2 weist in insoweit üblicher Weise ein vertikales, sich von einem gaseintrittsseitigen Rohrboden 4 zu einem gasaustrittsseitigen Rohrboden 6 erstreckendes Rohrbündel 8 innerhalb eines zylindrischen Reaktormantels 10 auf, an dem die beiden Rohrböden 4 und 6 abgedichtet angebracht sind. Der gaseintrittsseitige Rohrboden 4 ist von einer Gaseintrittshaube 12 und der gasaustrittsseitige Rohrboden 6 von einer Gasaustrittshaube 14 überspannt, die wiederum an dem jeweiligen Rohrboden abgedichtet angebracht ist. Die einzelnen Rohre, wie z.B. 16, des Rohrbündels 8 enthalten eine gasdurchlässige Katalysatormasse. Das damit zur Reaktion zu bringende Reaktions- oder Prozeßgas gelangt über eine Gaszuführungsleitung 18 in die Gaseintrittshaube 12, während das durch das Rohrbündel 8 hindurchgetretene, zur Reaktion gekommene Prozeßgas aus der Gasaustrittshaube 14 über eine Gasabführungsleitung 20 abgezogen wird. Den Reaktormantel 10 umgebende Ringkanäle 22 und 24 in der Nähe der beiden Rohrböden 4 und 6 ermöglichen die Zuführung bzw. Abführung eines zumindest im Betrieb des Reaktors flüssigen Wärmeträgers in den bzw. aus dem Reaktormantel 10, wo er die einzelnen Rohre, wie z.B. 16, des Rohrbündels 8 von außen umspült, um Reaktionswärme abzuführen. Dabei kann die Strömung des Wärmeträgers, wie gezeigt, durch zweierlei Leitbleche, 26 bzw. 28, in gewünschter Weise geführt und ggf. auch über den Reaktormantelquerschnitt verteilt werden. Der über den Ringkanal 22 aus dem Reaktormantel 10 abgezogene Wärmeträger wird durch eine Pumpe 30 dem Reaktormantel 10 über den Ringkanal 24 wieder zugeführt, wobei ein steuerbarer Teilstrom vermittels Zweigleitungen 32 und 34 über einen (nicht dargestellten) Kühler geführt wird.

Das über die Gaszuführungsleitung 18 dem Reaktor zugeführte Prozeßgas setzt sich (in diesem Beispiel) aus zwei Stoffströmen 36

GEÄNDERTES BLATT

N 14 09 99

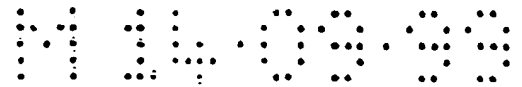
und 38 zusammen, die, über Wärmetauscher 40 bzw. 42 vorgewärmt, in einem Mischer 44 gemischt werden, um als das vorerwähnte Prozeßgas durch die Gaszuführungsleitung 18 der Gaseintrittshaube 12 zugeführt zu werden.

In manchen Fällen ist das zugeführte Prozeßgas als solches bereits sehr reaktionsträchtig, insbesondere wenn es mit heißen Flächen in Berührung kommt, und innerhalb des unter der Gaseintrittshaube 12 befindlichen Raumes bildet normalerweise der Rohrboden die heißeste Fläche. Aus diesem Grunde sieht die Erfindung vor, den Rohrboden 4 gegenüber dem das Rohrbündel 8 umspülenden Wärmeträger durch eine wärmeträgerseitige Wärmeisolationzone 46 wärmezuisolieren und damit samt der angrenzenden Partie der Gaseintrittshaube 12 verhältnismäßig kühl zu halten.

In den Figuren 1, 2 und 3 ist die betreffende Wärmeisolationzone 46 lediglich schematisch gezeichnet. Während sie nach Fig. 1 eine gleichmäßige Dicke besitzt, nimmt ihre Dicke nach Fig. 2 zur Mitte hin zu unter der Annahme, daß der Rohrboden dort normalerweise die höchste Temperatur aufweist.

Es versteht sich, daß bei anderer Temperaturverteilung das Profil der Wärmeisolationzone 46 auch eine andere Form annehmen kann. So etwa kann die Wärmeisolationzone 46, wie in Fig. 3 gezeigt, am Rand des Rohrbodens 4 entlang der Innenwand des Reaktormantels 10 einen Kragen 48 aufweisen, um den Temperaturgradienten am Anschluß des Reaktormantels an den kühleren Rohrboden und damit Temperaturspannungen gering zu halten. Auch kann, wie gleichfalls aus Fig. 3 ersichtlich, die Dicke der Wärmeisolationzone 46 im Bereich rohrfreier Zonen des Reaktors eine andere, in der Regel eine größere als im Rohrbereich sein, um so der

GEÄNDERTES BLATT



dort normalerweise stärkeren Erwärmung des Rohrbodens Rechnung zu tragen. Sodann ist es denkbar, anstatt die Dicke oder nur die Dicke der Wärmeisulationszone deren Aufbau zu variieren. Auch kann sich die Wärmeisulationszone 46 auf Teilbereiche des Rohrbodens 4, so etwa rohrfreie Zonen oder den Randbereich des Rohrbodens am Übergang zum Reaktormantel 10, beschränken.

Fig. 4 zeigt eine praktische Ausführungsform der Wärmeisulationszone 46 wie sie in Fig. 1 nur schematisch gezeigt ist. Hier-nach besteht die Wärmeisulationszone 46 aus einer gegenüber der Reaktionszone 62 des Reaktors abgeschlossenen Kammer 64. Die Kammer 64 besitzt übereinanderliegende Ein- und Auslässe 66 bzw. 68 für ein Kühlmittel sowie ein dazwischenliegendes Leitblech 70, welches das Kühlmittel zwingt, an dem Rohrboden 4 wie auch einer Trennscheibe 72 entlangzustömen, welche die Kammer 64 von der Reaktionszone 62 trennt. Durch die Trennscheibe 72 sind die Rohre, wie z.B. 16, eingedichtet hindurchgeführt.

Das betreffende Kühlmittel kann aus dem gleichen oder einem anderen Medium bestehen wie der Wärmeträger in der Reaktionszone 62. Im ersteren Fall kann es an geeigneter Stelle nach dessen Rückkühlung von dem Wärmeträgerkreislauf nach Fig. 1 abgezweigt werden. Auch spielen in diesem Fall etwaige kleinere Undichtigkeiten an der Rohrdurchführung durch die Trennscheibe 72 keine entscheidende Rolle. Dennoch sollte in der Kammer 64 in bezug auf die Reaktionszone 62 etwa der gleiche Druck aufrechterhalten werden, um Leckströmungen an der Rohrdurchführung gering zu halten.

Indessen kann die Kammer 64 auch evakuiert oder mit einem unbeweglichen festen, flüssigen oder gasförmigen Wärmeisulationsmit-

GEÄNDERTES BLATT

tel, wie z.B. Sand, Öl oder Luft, gefüllt sein. Dabei kann ein flüssiges oder gasförmiges Wärmeisolationmittel durch eine eingebaute Zellenstruktur an einer Zirkulation gehindert sein. Auf jeden Fall sollte das in der Kammer 64 verwendete Kühl- oder Wärmeisolationmittel ein solches sein, welches mit dem in der Reaktionszone 62 auftretenden Wärmeträger nicht zu reagieren vermag.

Nach Fig. 5 besteht die Wärmeisulationszone 46 lediglich aus einer durch Einbauten 84 in Form einer Waben- oder konzentrischen Ringstruktur strömungsberuhigten Zone des Wärmeträgers, der damit dort infolge des vom eintretenden Prozeßgas gekühlten Rohrbodens 4, gleichgültig ob der Reaktor im Gleichstrom oder Gegenstrom arbeitet, in der Regel eine geringere Temperatur annehmen wird als in der eigentlichen Reaktionszone. Dies gilt um so mehr, wenn die Kontaktrohre nicht bis zum Rohrboden hin mit Katalysator gefüllt werden.

Die Einbauten 84 können, müssen jedoch nicht, wie in Fig. 5 gestrichelt angedeutet, durch eine Platte 86 abgedeckt sein, und ebenso können sie zum Rohrboden 82 hin abgedichtet sein.

Die Erfindung ist prinzipiell gleichermaßen anwendbar für exotherm wie endotherm arbeitende Reaktoren, auch Mehrstufenreaktoren wie etwa in DE 22 01 528 C, Fig. 5, gezeigt, und zwar unabhängig davon, ob sich der Gaseintritt oberseitig oder unterseitig befindet und der Wärmeträger im Gleich- oder Gegenstrom durch den Reaktor hindurchtritt.

Generell gilt, daß die am gaseintrittsseitigen Rohrboden auftretenden Rohrenden, falls wünschenswert, ganz oder teilweise von

GEÄNDERTES BLATT

Katalysatormasse freigehalten oder mit einem inerten Material oder einer Mischung eines solchen mit Katalysatormaterial gefüllt sein können, um die Reaktionstemperatur in der Nähe des Rohrbodens zu begrenzen.

GEÄNDERTES BLATT

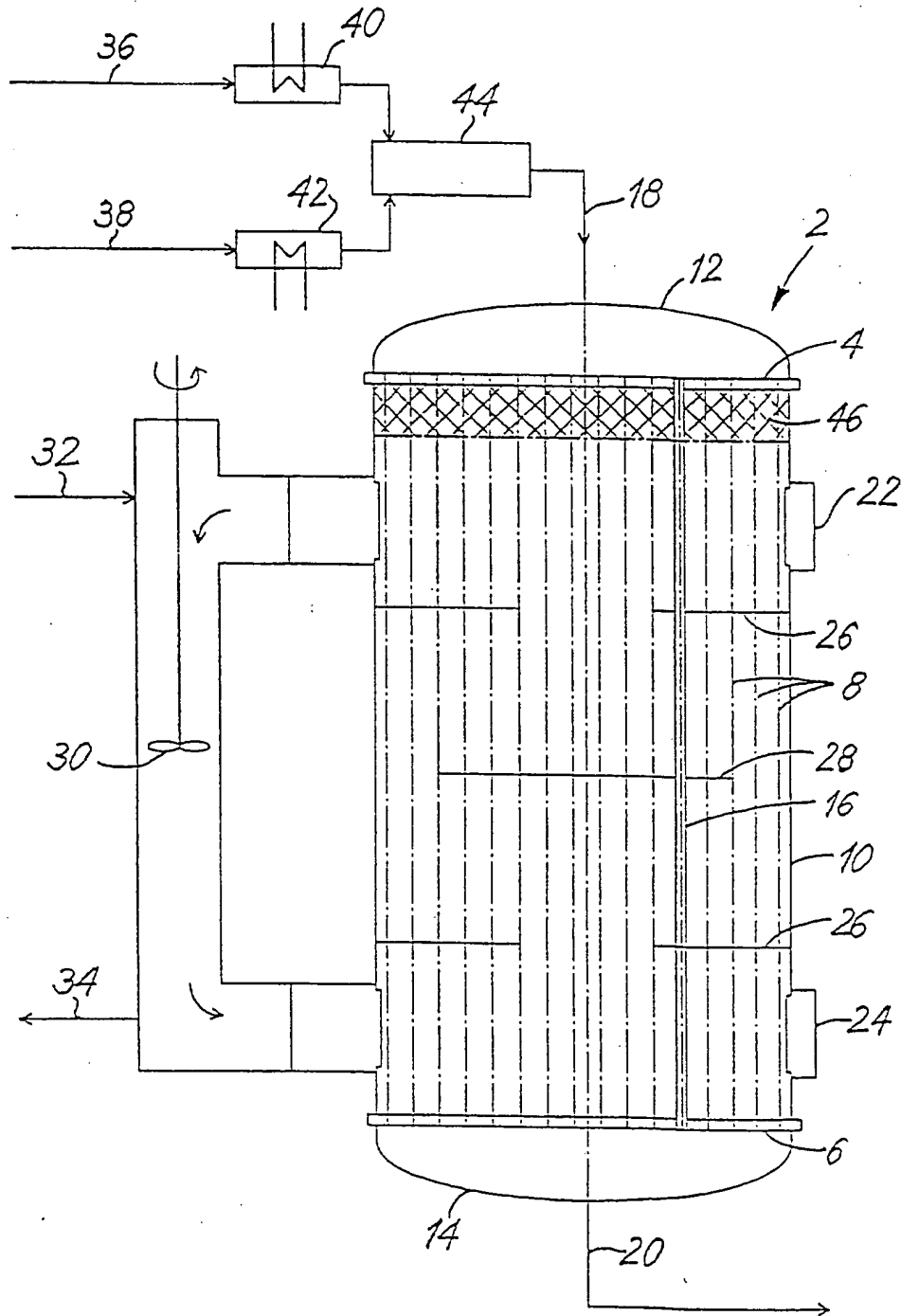


Fig. 1

GEÄNDERTES BLATT

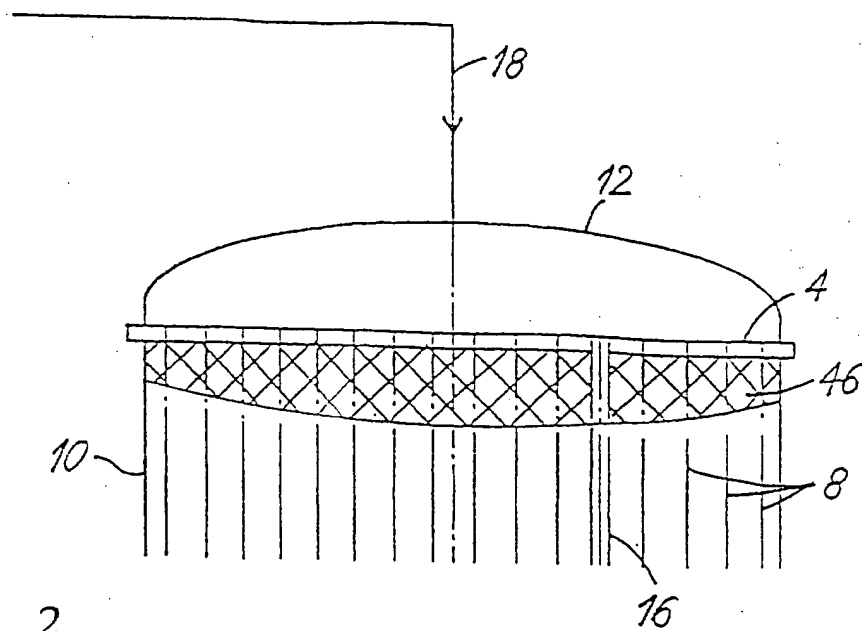


Fig. 2

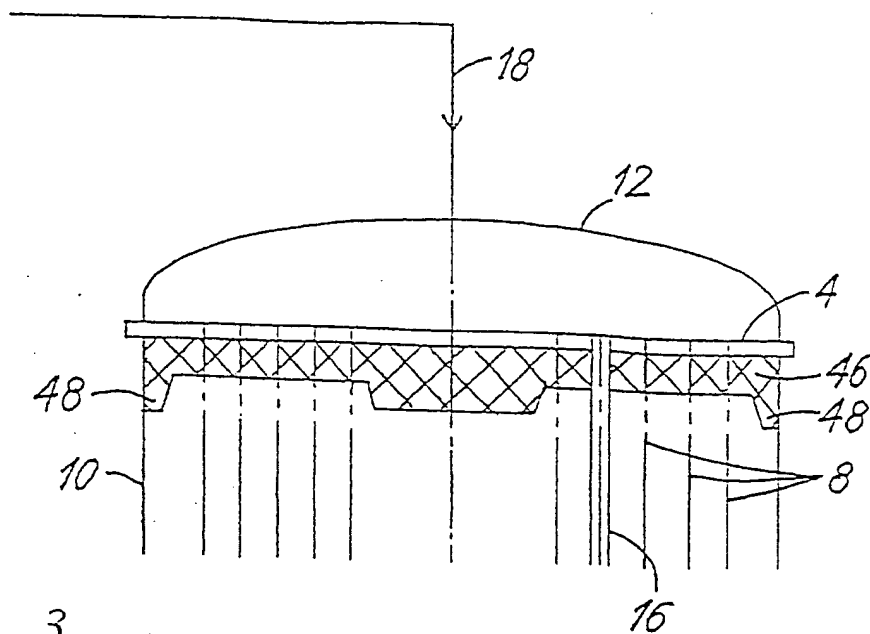


Fig. 3

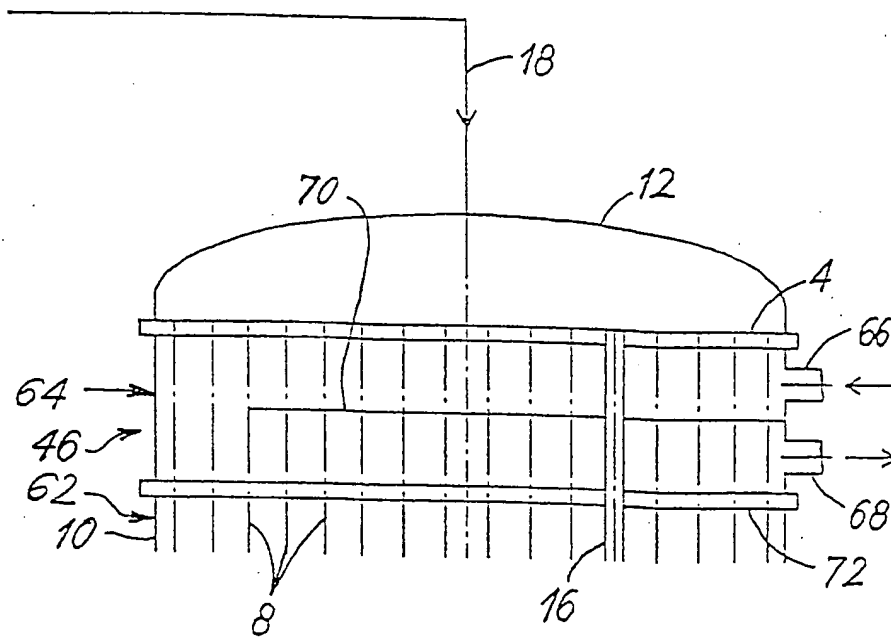


Fig. 4

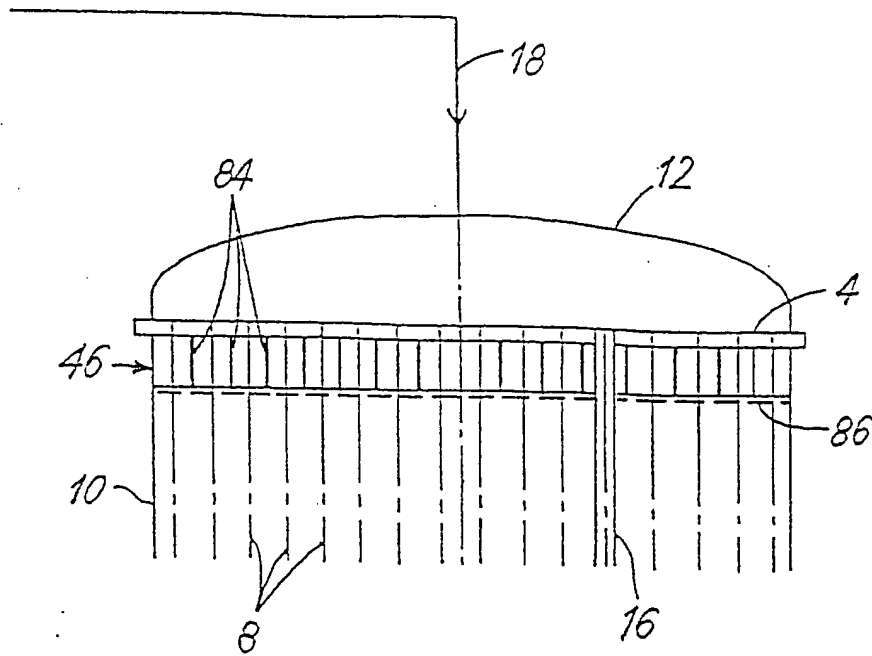


Fig. 5